



CONCURSUL DE CHIMIE „IChemist”

6 mai 2017

Clasa a X-a

Problema I. „Cerneala simpatică” (27p)

Ați auzit probabil despre cerneala cu care se pot scrie mesaje secrete. Spre exemplu, în Primul Război Mondial, spionii își notau mesaje pe unghiile degetelor de la picioare și foloseau suc de lămâie pe post de cerneală invizibilă; scrisul devenea vizibil doar la încălzire.

Una din substanțele care pot fi folosite în acest scop este clorura de cobalt (II). Aceasta are culorii diferite în formă hidratată (roșu, violet) sau anhidră (albastră). Forma de culoare roșie este cristalohidratul hexahidratat.

1. Determinați pierderea de masă (în %) ce are loc la calcinarea clorurii de cobalt (II) hexahidratat până la masă constantă. (2p)

$\xrightarrow{t^{\circ}C}$

Rezolvare: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ → Pierderea de masa este procentul de apă din cristalohidrat.
 $M_r(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 58,933 + 2 \cdot 35,453 + 12 \cdot 1,008 + 6 \cdot 15,999 = 58,933 + 70,906 + 12,096 + 95,999 = 237,934$
 $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1,008 + 15,999 = 18,015$
 $237,934 \text{ g CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 6 \cdot 18,015 \text{ g H}_2\text{O}$
 $100\% \dots\dots\dots x \rightarrow x = 6 \cdot 18,015 \text{ g} \cdot 100\% / 237,934 \text{ g} = 45,42\%$
 Răspuns: $\Delta m = 45,42\%$

Pentru prepararea $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se dizolvă stoichiometric o probă de carbonat de cobalt (II), cu masa de 56,287 g, în soluție de acid clorhidric cu concentrația 6,15 M ($\rho_{\text{sol}} = 1,1 \text{ g/mL}$). La 20°C , solubilitatea clorurii de cobalt (II) este de 52,9 g la 100 ml apă, iar la 7°C este de 45,0 g.

2. Argumentați prin calcule dacă în soluția obținută, la 20°C , se observă formarea de cristale roșu-violet. (8p)

Rezolvare: Calculăm partea de masă a soluției saturate de CoCl_2 la 20°C :
 $\omega(\text{CoCl}_2) = m(\text{CoCl}_2) / m_{\text{sol}} = 52,9 \text{ g} / (52,9 \text{ g} + 100 \text{ g}) = 0,346$
 $\text{CoCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
 $v(\text{CoCO}_3) = m/M = 56,287 \text{ g} : 118,941 \text{ g/mol} = 0,473 \text{ mol}$. Conform raportului molar din ecuația reacției chimice
 $v(\text{CoCO}_3) : v(\text{CoCl}_2) = 1:1$, $v(\text{CoCl}_2) = 0,473 \text{ mol}$, $m(\text{CoCl}_2) = v \cdot M = 0,473 \text{ mol} \cdot 129,839 \text{ g/mol} = 61,414 \text{ g}$
 $v(\text{CoCO}_3) : v(\text{HCl}) = 1:2$, $v(\text{HCl}) = 2 \cdot 0,473 \text{ mol} = 0,946 \text{ mol}$, $V_{\text{solHCl}} = v : C = 0,946 \text{ mol} : 6,15 \text{ mol/L} = 0,1538 \text{ L} = 153,8 \text{ mL}$,
 $m_{\text{solHCl}} = \rho_{\text{sol}} \cdot V_{\text{sol}} = 1,1 \text{ g/mL} \cdot 153,8 \text{ mL} = 169,20 \text{ g}$
 $m_{\text{sol finală}} = m_{\text{solHCl}} + m(\text{CoCO}_3) - m(\text{CO}_2)$,
 $v(\text{CoCO}_3) : v(\text{CO}_2) = 1:1$, $v(\text{CO}_2) = 0,473 \text{ mol}$, $m(\text{CO}_2) = v \cdot M = 0,473 \text{ mol} \cdot 44,009 \text{ g/mol} = 20,816 \text{ g}$
 $m_{\text{sol finală}} = 169,20 \text{ g} + 56,287 \text{ g} - 20,816 \text{ g} = 204,671 \text{ g}$
 $\omega(\text{CoCl}_2) = m(\text{CoCl}_2) / m_{\text{sol fin.}} = 61,414 \text{ g} / 204,671 \text{ g} = 0,300 < 0,346 \rightarrow$ soluția este nesaturată la 20°C .
 Răspuns: deci nu se observă formarea de cristale roșu-violet.

Soluția se evaporă până la masa de 150 g și apoi se răcește până la 7°C .

3. Calculați ce masă de cristale de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se va forma? (4p)

Rezolvare: calculăm partea de masă a soluției saturate la 7°C : $\omega(\text{CoCl}_2) = m(\text{CoCl}_2) / m_{\text{sol}} = 45,0 \text{ g} / (45,0 \text{ g} + 100 \text{ g}) = 0,310$
 Partea de masă a CoCl_2 în cristalohidrat este de $1 - 0,454 = 0,546$ (unde 0,454 este partea de masă a apei = pierderea de masă de la calcinare).
 Fie x masa de cristalohidrat precipitat, atunci $0,546 x$ va fi masa de CoCl_2 din precipitat.
 $m(\text{CoCl}_2)$ rămasă în soluție = $61,414 \text{ g} - 0,546x$,
 $\omega(\text{CoCl}_2)_{\text{sol. sat.}} = m(\text{CoCl}_2 \text{ rămasă}) / m_{\text{sol finală}} \rightarrow 0,310 = (61,414 \text{ g} - 0,546x) / 150 \text{ g} \rightarrow x = 112,476 \text{ g}$
 Răspuns: $m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 112,476 \text{ g}$

În 1913, chimistul elvețian Alfred Werner primește Premiul Nobel pentru teoria combinațiilor complexe, formulată pe baza studierii sărurilor de cobalt.

4. Scrieți formula clorurii de cobalt (II) hexahidratate conform acestei teorii. (1p) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$

Încercuiți litera/literele corespunzătoare răspunsului corect. (2p)

5. Denumirea corectă a acestui compus complex este: (încercuiți litera/literele corespunzătoare răspunsului corect).

- a. diclorohexaqua cobalt (II)
b. clorură de hexaquaacobalt (II)

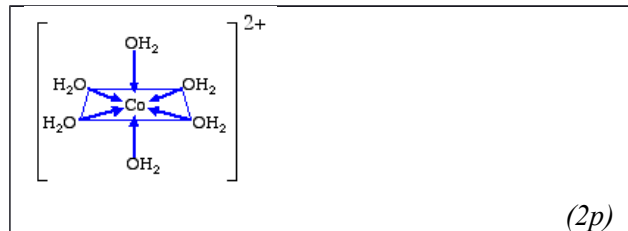


c. hexaclorodiaquacobalt (II).

6. Atomul metalic central din acest complex se află în stare de hibridizare:

- a. sp b. sp^3 **c. sp^3d** d. sp^3d^2 e. sp^3d^3

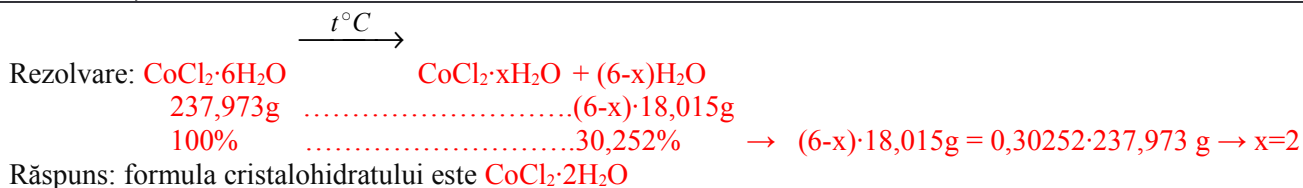
7. Propuneți o formula de structură posibilă pentru ionul complex.



Substanța de culoare violet se obține în procesul de calcinare incompletă a hexahidratului, pierderea de masă la calcinare fiind de 30,252%.

8. Determinați formula moleculară a acestui cristalohidrat.

(3p)



Din clorura de cobalt (II), în urma reacției cu nitritul de sodiu și acid acetic se prepară hexanitrocobaltiatul trisodic, reactivul folosit pentru identificarea ionului de potasiu. Reacția este una din cele mai sensibile, rezultând un precipitat galben cristalin.

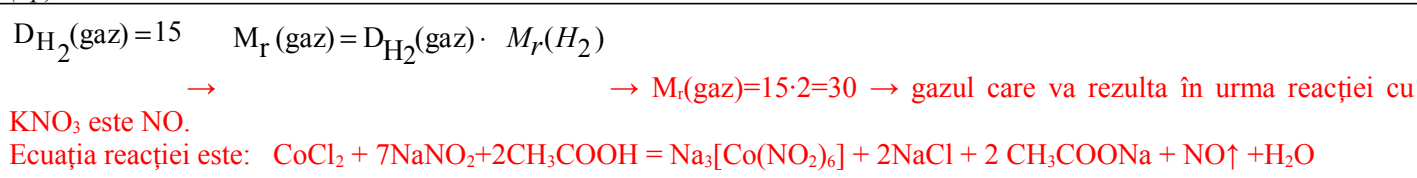
9. Formula combinației complexe utilizată pentru identificarea ionului K^+ este: (încercuiți litera corespunzătoare corect).

(1p)

- a. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$ b. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ **c. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$**

10. Scrieți ecuația reacției prin care se obține această combinație complexă, știind că în urma reacției se degajă un gaz cu densitatea relativă față de hidrogen egală cu 15.

(4p)



Problema II. Dezinfectarea apei (35p)

Apa din piscine și bazine de înot este în mod continuu predispusă contaminării cu microorganismele existente în atmosferă sau introduse în bazin de utilizatori.

Clorul gazos este un dezinfectant ideal, dar este foarte coroziv și foarte reactiv, toxic de aceea necesită măsuri de siguranță suplimentară, stocarea sau transportul acestuia făcându-se în condiții speciale.

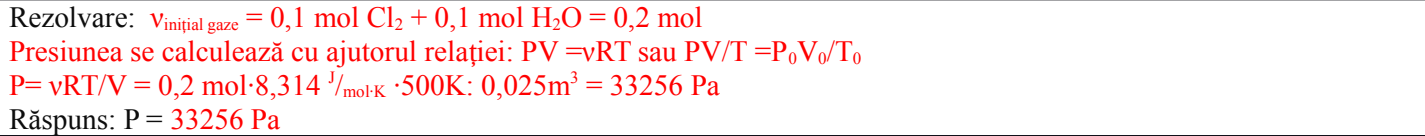
Reacția clorului cu apa la temperatura de 500 K este un proces omogen, reversibil, ca rezultat stabilindu-se un echilibru între reactanți și produșii de reacție.

1. Scrieți ecuația reacției chimice.



Într-un recipient închis, nedeformabil cu volumul de 25 L, după 15 minute de vidare, se introduc 0,1 mol de Cl_2 și 0,1 mol de apă.

2. Care este valoarea presiunii inițiale în recipient, la temperatura de 500K?



Conform legii lui Dalton, presiunea amestecului de gaze este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor pure care îl compun. ($p_i = x_i P$, unde x_i este fracția molară a componentului „i” din amestecul gazos.)

3. Ce valori au presiunile parțiale ale fiecărui gaz component?

(3p)

Rezolvare: $P = p(\text{Cl}_2) + p(\text{H}_2\text{O})$ Cantitățile de gaz fiind egale \rightarrow fracțiile molare sunt egale $x_{\text{Cl}_2} = x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} = 0,5$
 $p(\text{Cl}_2) = p(\text{H}_2\text{O}) = 0,5 \cdot P = 0,5 \cdot 33256 \text{ Pa} = 16628 \text{ Pa}$
 Răspuns: $p(\text{Cl}_2) = 16628 \text{ Pa}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 16628 \text{ Pa}$

La momentul stabilirii echilibrului dintre reacția directă și cea inversă, presiunea totală a sistemului ajunge la 0,41 bar. (1 bar=100 kPa)

4. Calculați presiunile parțiale pentru fiecare component al sistemului aflat în stare de echilibru. (6p)

Rezolvare: $P = 0,41 \text{ bar} = 41 \text{ kPa}$

Facem bilanțul cantităților de substanță (mol) consumate/formate și determinăm cantitățile fiecărui component al sistemului aflat în echilibru.

	$2\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons 4\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$			
I (inițial)	0,1	0,1	0	0
C (consumat)	x	x	0	0
E (echilibru)	0,1-x	0,1-x	2x	0,5x

La echilibru $v_{\text{total gaze}} = 0,1-x + 0,1-x + 2x + 0,5x = 0,2 + 0,5x$

Calculăm $v_{\text{total gaze}}$ din relația $PV = \nu RT \rightarrow v_{\text{total gaze}} = PV/RT = 41000 \text{ Pa} \cdot 0,025 \text{ m}^3 / (8,314 \text{ J/molK} \cdot 500 \text{ K}) = 0,247 \text{ mol}$

Înseamnă că $0,2 + 0,5x = 0,247 \rightarrow 0,5x = 0,0466 \rightarrow x = 0,094$

$v(\text{Cl}_2) = v(\text{H}_2\text{O}) = (0,1-x) \text{ mol} = (0,100-0,094) \text{ mol} = 0,006 \text{ mol}$, $v(\text{HCl}) = 2x = 0,188 \text{ mol}$, $v(\text{O}_2) = 0,5x = 0,047 \text{ mol}$
 fracțiile molare vor fi: $x(\text{Cl}_2) = x(\text{H}_2\text{O}) = 0,006/0,247 = 0,024$, $x(\text{HCl}) = 0,188/0,247 = 0,761$,

$x(\text{O}_2) = 0,047/0,247 = 0,190$

$p(\text{Cl}_2) = p(\text{H}_2\text{O}) = 0,024 \cdot 41 \text{ kPa} = 0,984 \text{ kPa}$, $p(\text{HCl}) = 0,761 \cdot 41 \text{ kPa} = 31,201 \text{ kPa}$, $p(\text{O}_2) = 0,190 \cdot 41 \text{ kPa} = 7,79 \text{ kPa}$

Răspuns: $p(\text{Cl}_2) = 0,984 \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,984 \text{ kPa}$, $p(\text{HCl}) = 31,201 \text{ kPa}$, $p(\text{O}_2) = 7,79 \text{ kPa}$.

5. Determinați valoarea constantei de echilibru, în condițiile specificate. (3p)

$$K = \frac{p_{\text{HCl}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{Cl}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{31,201^4 \cdot 7,79}{0,984^2 \cdot 0,984^2}$$

Rezolvare: $= 7,8746 \cdot 10^6 \text{ kPa}$

Răspuns: $K_p = 7,8746 \cdot 10^6 \text{ kPa}$

\geq

O reacție este considerată „totală” atunci când valoarea constantei de echilibru este $\geq 10^4$.

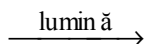
6. Apreciați dacă reacția clorului cu apa în condițiile menționate poate fi caracterizată ca fiind totală. (1p)

Da, în condițiile menționate, reacția poate fi considerată totală.

Din aprilie 2012 sistemul de alimentare cu apă al orașului Chișinău utilizează pentru dezinfectarea apei hipocloritul de sodiu, costul implementării noii tehnologii fiind de peste 9 milioane lei.

7. Explicați procesul prin care este dezinfectată apa utilizând această substanță. Scrieți ecuația reacției. (2p)

NaClO este o substanță care se descompune spontan eliberând oxigen activ, acesta oxidând rapid substanțele prezente în apă.



Ecuția reacției este: $\text{NaClO} \rightarrow \text{NaCl} + [\text{O}]$

8. Scrieți ecuația reacției de producere a acestui dezinfectant utilizând ca materie primă soda caustică. (2p)

$\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$

Un alt produs de dezinfectare a apei este substanța A. Aceasta este mai puțin agresivă decât clorul și mai stabilă la lumină față de hipocloriți. Substanța A se obține prin reacția clorului cu hidrură volatilă B, la temperatura de 20°C. Amestecul stoechiometric conține clor și gaz B în raport molar de 1:2, are densitatea la temperatura de 20°C egală cu 1,4556 g/L.

9. Determinați formula compusului B. (5p)

Rezolvare: Calculăm valoarea V_m la 20°C după relația: $pV/T = p_0V_0/T_0$. Considerând presiunea constantă, $V = V_0T/T_0 = 22,4 \text{ L/mol} \cdot 293 \text{ K}/273 \text{ K} = 24,041 \text{ L/mol}$

Considerăm 1 mol de Cl_2 și 2 mol de gaz B.

$m(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mol} \cdot 70,906 \text{ g/mol} = 70,906 \text{ g}$. $V(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mol} \cdot V_m = 24,041 \text{ L}$

$m(\text{B}) = 2 \cdot M_B$, $V(\text{B}) = 2 \text{ mol} \cdot V_m = 48,082 \text{ L}$

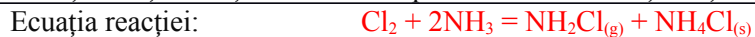
$\rho(\text{amestec}) = (70,906 + 2M_B)/(24,041 + 48,082) \text{ L} = 1,4556 \text{ g/L} \rightarrow (70,906 + 2M_B) = 104,982 \rightarrow M_B = 17,038 \text{ (g/mol)}$

Deoarece substanța B este o hidrură volatilă \rightarrow B este NH_3 , deoarece $M_r(\text{NH}_3) = 17,031$.

Răspuns: substanța B este: NH_3 .

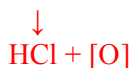
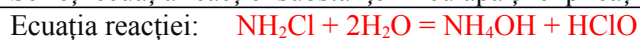
În urma reacției se obțin două substanțe cu aceeași compoziție calitativă, compusul A este un gaz ce conține hidrogen în cantitate mai mică decât celălalt produs al reacției, care este solid.

10. Scrieți ecuația reacției chimice de producere a substanței A și numiți-o. (3p)



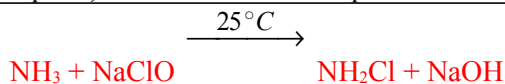
Denumirea substanței A este: NH_2Cl - cloramina

11. Scrieți ecuația reacției substanței A cu apa și explicați acțiunea dezinfectantă a substanței A (3p)



Explicație: La hidroliza cloraminei se formează acid hipocloros HClO, care se descompune la lumină cu formare de oxigen activ.

12. Propuneți o metodă de sinteză pentru substanța A plecând de la hipocloritul de sodiu. (2p)



(problemă alcătuită de Valeriu Cemortan, masterand Paris)

Total 62 p